

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-333553

(43)Date of publication of application : 02.12.1994

(51)Int.Cl.

H01M 2/26

H01M 10/40

(21)Application number : 05-145680

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO  
LTD

(22)Date of filing : 24.05.1993

(72)Inventor : OSUMI SHIGEHARU

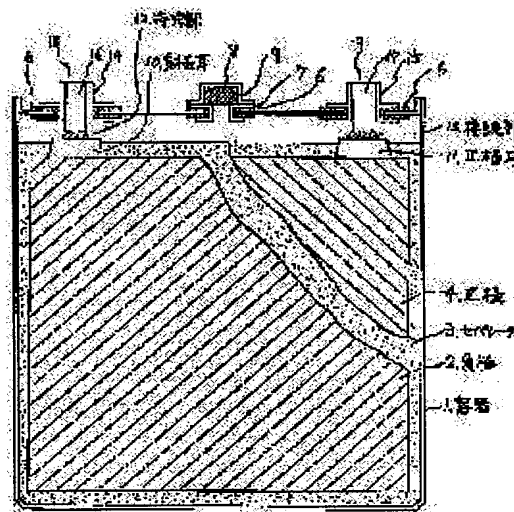
## (54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate manufacture and improve volume efficiency by connecting an electrode plate by conducting high temperature soldering and metalicon treatment together with a separator, and connecting a lead wire, a pole and the like to the connecting part.

CONSTITUTION: A negative electrode 2, a separator 3, and a positive electrode 4 are housed in a square vessel 1 made of stainless steel. Three positive electrode plates and four negative electrode plates are alternately laminated while inserting the separator 3 consisting of polypropylene nonwoven fabric between the positive electrode plate and the negative electrode plate, and the circumference of the laminated electrode plate group is covered with a polypropylene film and fixed. A positive electrode lead is then subjected to metalicon treatment.

At this time, not only the lead but also a part of the separator 3 near the lead are also subjected to the metalicon treatment. The electrode plates of the same polarity protruded from the separator 3 are subjected to welding, high temperature soldering, and metalicon treatment together with the separator 3, and lead wires and poles are connected to them, whereby a higher capacity and higher energy density can be attained.



6

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]An anode which can be charged.

A separator you made it impregnated with nonaqueous electrolyte containing alkali metal ion.

A negative electrode.

It is the nonaqueous electrolyte secondary battery provided with the above, a polar plate of like-pole nature projected from a separator was connected by performing elevated-temperature soldering, Metallikon processing, etc. with a separator, and a lead, a pole, etc. were connected to this terminal area.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to improvement of a nonaqueous electrolyte secondary battery, and its manufacturing method is simple and it provides the nonaqueous electrolyte secondary battery which was excellent in volume efficiency.

[0002]

[Description of the Prior Art]It is demanded by development of a small lightweight high-energy-density rechargeable battery by a miniaturization and portable-izing of various electronic equipment in recent years, and according to the environmental problem of air pollution, carbon dioxide, etc. Early utilization of the electromobile is desired and development of the new rechargeable battery which has the features, such as high power, efficient, and high energy density, is demanded. Since the rechargeable battery which uses especially nonaqueous electrolyte has a cell several times the energy density of using conventional aqueous electrolysis liquid, it waits for the utilization.

[0003]Various things, such as lithium cobalt multiple oxides including titanium disulfide, a lithium manganic acid ghost, vanadium pentoxide, and molybdenum disulfide, are examined by the positive active material of the nonaqueous electrolyte secondary battery.

[0004]The thing which nonaqueous electrolyte made dissolve metal salt used as an electrolyte in an aprotic organic solvent is used. About lithium salt, for example,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , etc. Propylene carbonate, Ethylene carbonate, 1,2-dimethoxyethane, gamma - What was dissolved in an independent solvent or mixed solvents, such as a butyrolactone, dioxolane, 2-methyltetrahydrofuran, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and sulfolane, is used. Although these nonaqueous electrolyte is used being poured into a battery container, where the porous separator was impregnated, or added resin of the amount of polymers and it made it high viscosity, or it made it gel and mobility is lost, it may be used.

[0005]Although more various substances than before have been examined as negative electrode active material of a nonaqueous electrolyte battery, the negative electrode of the lithium system is capturing the spotlight as that from which high energy density is expected. A lithium metal, a lithium alloy, the carbon that made the lithium ion hold, etc. are examined especially as a negative electrode of a nonaqueous electrolyte secondary battery.

[0006]Although a lithium metal has high electromotive force and high energy density can be expected, there is a problem in the safety of a cell for [ the ] high reactivity, and it is easy to generate particle-like metal lithium in a charge reaction, and has the big problem that an internal short circuit, decline in charge and discharge efficiency, etc. take place.

[0007]Although the lithium alloy could prevent generating of the metal lithium which does not participate in such a discharge reaction, the potential of the characteristic top alloy shifted for you to lithium potential, and there was a fault that discharge voltage fell. Since metal lithium was contained for the ingredient, it had left the problem to safety.

[0008]In order to solve the problem of safety, the carbon negative electrode is examined as a host substance holding a lithium ion. The charged carbon negative electrode holds the lithium ion

between the layers of a crystalline lattice.

A lithium ion is easily emitted by a discharge reaction.

The long lasting nonaqueous electrolyte secondary battery of a carbon negative electrode became since metal lithium is not used, safety is high, and there is also little degradation by charge and discharge, and possible.

[0009]By using carbon as a host substance, it became possible to also use the ion of alkaline metals other than lithium. Potassium and sodium are cheaper than lithium, as long as it uses it by an ionic state, it is stable, and it is safe.

[0010>About the carbon used for a negative electrode, various pyrolytic carbon and the graphite of nature and composition are known well. It is usable in various carbon, such as vapor-phase-epitaxy carbon which uses carbon fiber, such as a polyacrylonitrile system, a pitch system or a rayon system, benzene, propane, etc. as a raw material, carbon by the pyrolysis of a high molecular compound like phenol resin, and carbon which uses a pitch and tar as a raw material.

[0011]Carbon was conductive by itself, and since there was little conductive change accompanying charge and discharge, it was seldom taken into consideration about the current collection method from an electrode. Since use in conductive low nonaqueous electrolyte was a premise, generally the negative electrode which uses carbon is restricted to the electrode of the object for low current, and small capacity.

Neither large scale nor a large-sized electrode was created.

[0012]However, from the environmental protection of the earth, or a viewpoint of effective use of energy, as storage and the object for electromobility of night power, the requests of high capacity and a high-output cell mount, and development of the nonaqueous electrolyte secondary battery of the high capacity which uses a carbon negative electrode with high safety came to be desired.

[0013]Although polar-plate number of sheets increased or the plate surface product became large very much by the high capacity cell, the terminal strapping method in that case was not established enough, either, but a simple and positive terminal strapping method was desired.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Conventionally, as the polar plate of the like-pole nature of two or more sheets in a nonaqueous electrolyte secondary battery was shown in drawing 12, after piling up the polar plates of the like-pole nature projected from the separator, it was made into one by spot welding etc. However, if it is when there is little polar-plate number of sheets like the cell of small capacity, when there is much polar-plate number of sheets, welding is difficult [ in such a spot welding method ] at any rate like a mass cell. Therefore, although a polar plate is installed in the crevice of the pectinate form jig 22 as shown in drawing 13 (drawing 14) and welding the polar plate of the like-pole nature which projected in the upper part of the pectinate form jig is also considered, The work which sets a polar plate to a pectinate form jig according to that a polar-plate base is thin, that the interval of a polar plate and a polar plate is narrow, there being still more polar-plate number of sheets, etc. becomes very difficult. Moreover, upper polar-plate height was considerably needed, and decline in volume efficiency did not escape a separator, either.

[0015]

[Means for Solving the Problem]A thing, wherein this invention connects a polar plate of like-pole nature projected from a separator in a nonaqueous electrolyte secondary battery characterized by comprising the following by performing elevated-temperature soldering, Metallikon processing, etc. with a separator and connects a lead, a pole, etc. to this terminal area.

A nonaqueous electrolyte secondary battery which could manufacture easily and was excellent in volume efficiency is provided, and it is an anode which can be charged.

A separator you made it impregnated with nonaqueous electrolyte containing alkali metal ion. Negative electrode.

[0016]

[Function] In order to connect a polar plate by performing elevated-temperature soldering, Metallikon processing, etc. with a separator and to connect a lead, a pole, etc. to this terminal area, it is [ the polar-plate height of the upper part / separator / in which manufacture is easy ] not much necessary less, and it becomes possible to provide the cell which was excellent in volume efficiency.

[0017]

[Example]

Example 1 drawing 1 is an important section sectional view of the square-shaped cell which is one example of this invention.

[0018] 1 is a square-shaped container made from stainless steel, and has stored the negative electrode 2, and the separator 3 and the anode 4 to the inside. The negative electrode 2 makes the spherical end of carbon powder hold to foaming nickel, and is inserted in it a  $\text{LiCoO}_2$  anode and by turns via the porous separator 3 made from polypropylene with which nonaqueous electrolyte was impregnated. 5 is a container lid and is welded to the opening of the container 1 in the edge part. Eye 7 a pigeon is being fixed to the center section of the container lid 5 via the gasket 6, and the safety valve 8 is closing the opening of eye 7 a pigeon. 9 is an exhaust port when internal pressure rises at the time of the abnormalities of a cell and the safety valve 8 operates.

[0019] 10 is the negative-electrode ear provided in the upper part of the negative electrode 2, and 11 is the anode ear provided in the upper part of the anode 4. The negative-electrode pole 16 and the anode pole 17 are welded above the connection sections 12 and 13 processed by Metallikon like the after-mentioned to the negative-electrode ear 10 and the anode ear 11, respectively.

[0020] These poles are welded to the negative-electrode bushing 14 and the anode bushing 15 which are being fixed to the container lid 5 via the gasket 6, and constitute the negative pole terminal 18 and the positive pole terminal 19.

[0021] The negative electrode 2 used for this invention example cell was manufactured as follows. a weight ratio — The N-methyl- 2 of 98 copies of spherical carbon with a mean particle diameter of 30 micrometers, two copies of polyvinylidene fluorides of a binder, and a solvent — 30 copies of pyrrolidones were kneaded and it was made paste state. It dried and rolled and the electrode substrate was created, after applying this paste to 1.0 mm in thickness which is negative electrode plate base material 2', diameter of average cell puncturing 300  $\mu\text{m}$ , and the nickel foam of 98% of porosity. The paste was not applied to the portion which serves as an ear by a next punching process.

[0022] This electrode substrate was pierced and a plate-like negative electrode plate 0.48 mm in thickness, 100 mm in width, and 100 mm in height was obtained. The weight of the active material carbon mixture per negative electrode was 6.3g. The spherical carbon used here obtains it by carrying out the pyrolysis of the spherical phenol resin. The distance ( $d_{002}$ ) between crystal layers is [ the length ( $L_c$ ) of 3.36 Å and microcrystal of the property value calculated with the X-ray diffraction method ] 39 Å.

[0023] The unipolar characteristic of the above-mentioned negative electrode plate was measured. Lithium was used as a counter electrode and the charge and discharge test was done in the equivalent mixed liquor of ethylene carbonate and diethyl carbonate which dissolved  $\text{LiPF}_6$  of 1 molar concentration. After charging to 0V to lithium potential with 250 mA of current, it discharged with the 250-mA same current. Discharge of 4.2 hours was possible until 1.0V was shown to lithium potential. The service capacity of this negative electrode plate was 1,050mAh.

[0024] The anode 4 was produced as follows. 34 copies of PTFE dispersion solution (15% of polytetrafluoroethylene resin content) of 85 copies, eight copies of acetylene black of a conducting agent, and a binder is kneaded for  $\text{LiCoO}_2$  which is positive active material, After using a sheet shaped through this between the rolls of a couple, it was stuck to both sides of the core material of the expanded metal made from aluminum which is anode board base material 4' by pressure, and the 0.62-mm-thick anode board was produced. This substrate was pierced and

a plate-like anode 100 mm in width and 100 mm in height was obtained. The active material is not made to stick to the portion which serves as an ear at the time of punching by pressure. The weight of the active material in one anode is 19.2g, and is designed by the service capacity of 1,500mAh.

[0025]As the separator 3, the polypropylene nonwoven of 0.18 mm in thickness and superintendent officer  $50 \text{ g/m}^2$  was used.

[0026]After laminating three anode boards and four negative electrode plates by turns, inserting the separator which consists of the above-mentioned polypropylene nonwoven between an anode board and a negative electrode plate, this laminated circumference of the group of electrode was fixed with the wrap with the polypropylene film (not shown to drawing 1). Drawing 2 is a mimetic diagram showing the state in the middle of lamination.

[0027]Next, as shown in drawing 3, Metallikon processing of the positive electrode lead was carried out. Under the present circumstances, while masking with the masking tape on the above-mentioned polypropylene film so that the Metallikon processing might not hit group-of-electrode both side surfaces, not only a lead but a part of separator near the lead carried out Metallikon processing simultaneously. In order that the portion with which the polar plate is not in contact among separators may not receive pressure by a polar plate, It had spread in the thickness direction somewhat from the portion with which the polar plate is in contact, and 0.62 mm and 0.48 mm, and since it was very thin, even if right and a negative electrode plate carried out Metallikon processing of a separator and the lead simultaneously, the worries about a short circuit did not have it in any way, respectively. The negative electrode lead as well as an anode carried out Metallikon processing.

[0028]Then, after welding the pole on the connection section which carried out Metallikon processing (drawing 4) and inserting in a container, the lid was carried and laser welding of a lid and the container was carried out.

[0029]What dissolved  $\text{LiPF}_6$  in 1:1 mixed solvents of ethylene carbonate and diethyl carbonate at a rate of 1 mol/l. was used for the electrolyte as nonaqueous electrolyte, and the specified quantity was poured into it from the electrolyte inlet established in the lid. The inlet was thoroughly sealed by laser welding after that.

[0030]The sizes of an example cell are 6 mm in thickness, 104 mm in width, and 120 mm in height.

[0031]Similarly the example cell was discharged with 1000-mA current, after charging until terminal voltage showed 4.1V with 1000-mA current. It is 4.2 until terminal voltage falls to 2.8V. Discharge of time was possible and the service capacity of this cell was 4,200mAh. The energy density per capacity of an example cell is 202 wh/l (average voltage 3.6V). Are and such a high energy density, The electrode area which can stop the height of a lead of the separator upper part as much as possible and in which \*\* and a discharge reaction occur as a result is depended on the ability to have enlarged by carrying out Metallikon processing of a separator and the lead simultaneously.

[0032]When carrying out Metallikon processing of the polar-plate lead, in the conventional method carries out Metallikon processing only of the lead and keep Metallikon from adhering to a separator. Since it is necessary to take out a polar-plate lead from the separator upper part to quite a top, when producing the cell of an identical size, polar-plate height cannot but become low. in the case of the above-mentioned example, it came out in the conventional method to use polar-plate 90 mm in height as hard as possible. In this case, the energy density fell 10% from that of 180 Wh/l and an example.

[0033]When welding by a method as shown in drawing 14 using a pectinate form jig, polar-plate height became low about 5 more mm, and capacity and an energy density fell further.

[0034]Although the separator used the thing of the leaf type this time, it is also possible to cover an anode to saccate with the separator of the same construction material as this time or to wrap an anode in the shape of a U character.

Example 2 drawing 5 is a mimetic diagram of the appearance of the cylindrical shape cell which is other one example of this invention.

[0035]Right and a negative electrode plate were produced by the same method as Example 1. However, right and a negative electrode plate were also used with band-like, and the active material was not applied to the portion which overflows from a separator at a next rolling-up process. The anode board was 0.62 mm, right and the negative electrode plate of the size of the electrode substrate were 107 mm (the height of the portion to which the active material is applied among them is 100 mm) in height, and 600 mm in length, and the negative electrode plate of thickness was 0.48 mm. Metallikon processing was performed for the polar plate of the like-pole nature which was made to protrude positive and the negative electrode plate of each other into an opposite hand from a separator, rolled this round cylindrical and protruded it as shown in drawing 6 with the separator (drawing 7), and then the leads 20 and 21 were connected to these (drawing 8).

[0036]The polypropylene nonwoven of 0.18 mm in thickness and superintendent officer 50 g/m<sup>2</sup> was used for the separator.

[0037]Also in this example, since Metallikon processing was performed with the separator, the height of the polar plate which causes \*\* and a discharge reaction was able to be enlarged. This polar-plate height was able to carry out Metallikon processing only of the electrode substrate like before, could make it high 10 mm compared with the method of keeping Metallikon from adhering to a separator, and was also able to raise cell capacity 10%. Example 3 drawing 9 is a mimetic diagram of the appearance of the flat form cell which is other one example of this invention.

[0038]The active material was not applied to the portion which also uses right and a negative electrode plate with band-like by the same method as Example 2, and overflows from a separator at a next rolling-up process. The anode board was 0.62 mm, right and the negative electrode plate of the size of the electrode substrate were 107 mm (the height of the portion to which the active material is applied among them is 100 mm) in height, and 600 mm in length, and the negative electrode plate of thickness was 0.48 mm. Metallikon processing was performed for the polar plate of the like-pole nature which made positive and the negative electrode plate of each other protrude into an opposite hand from a separator, rolled them round to flat state, and protruded this as shown in drawing 10 with the separator, and then the lead was connected to these (drawing 11).

[0039]The polypropylene nonwoven of 0.18 mm in thickness and superintendent officer 50 g/m<sup>2</sup> was used for the separator.

[0040]Also in this example, since Metallikon processing was performed with the separator, the height of the polar plate which causes \*\* and a discharge reaction was able to be enlarged. This polar-plate height was able to carry out Metallikon processing only of the electrode substrate like before, could make it high 10 mm compared with the method of keeping Metallikon from adhering to a separator, and was also able to raise cell capacity 10%.

[0041]Although each performed Metallikon processing to the lead or the electrode substrate in the above example, if it is the method of not having an adverse effect on a separator, various methods, such as welding and elevated-temperature soldering, are applicable.

[0042]

[Effect of the Invention]In the nonaqueous electrolyte secondary battery which possesses the anode which can be charged, the separator you made it impregnated with the nonaqueous electrolyte containing alkali metal ion, and a negative electrode according to this invention, By performing welding, elevated-temperature soldering, Metallikon processing, etc. for the polar plate of the like-pole nature projected from the separator with a separator, and then connecting a lead, a pole, etc. to these, It becomes possible to provide easily the nonaqueous electrolyte secondary battery of high capacity and high energy density more, and is industrial value \*\*\*\*\* size.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The mimetic diagram of a section showing the structure of the cell in one example of this invention

[Drawing 2]The mimetic diagram showing the state in the middle of lamination

[Drawing 3]The mimetic diagram of a section showing the structure of the portion (anode) in one example of this invention which carried out Metallikon processing

[Drawing 4]The mimetic diagram of a section showing the structure which welded the pole on the portion (anode) in one example of this invention which carried out Metallikon processing

[Drawing 5]The mimetic diagram showing the appearance of the cylindrical shape cell in one example of this invention

[Drawing 6]The mimetic diagram showing the laminating method of band-like right and negative electrode plate in a cylindrical shape cell, and a separator

[Drawing 7]The mimetic diagram showing the Metallikon treating part of the cylindrical battery in one example of this invention

[Drawing 8]The mimetic diagram showing the state where the lead was attached to the Metallikon treating part of the cylindrical battery in one example of this invention

[Drawing 9]The mimetic diagram showing the appearance of the flat form cell in one example of this invention

[Drawing 10]The mimetic diagram showing the state in the middle of winding right [ band-like ], negative electrode plate, and separator around flat state

[Drawing 11]The mimetic diagram showing the Metallikon treating part of the flat state cell in one example of this invention

[Drawing 12]The figure on which the polar plate of like-pole nature was piled up in order to carry out spot welding

[Drawing 13]The plan of a pectinate form jig

[Drawing 14]The figure which installed the polar plate in the crevice of a pectinate form jig

[Description of Notations]

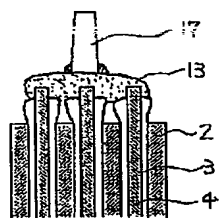
- 1 Container
- 2 Negative electrode
- 2' negative electrode plate base material
- 3 Separator
- 4 Anode
- 4' anode board base material
- 5 Container lid
- 10 Negative-electrode ear
- 11 Anode ear
- 12 Metallikon processing terminal area (negative electrode)
- 13 Metallikon processing terminal area (anode)

---

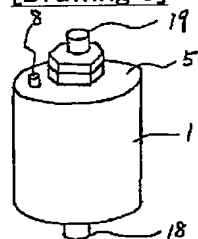
[Translation done.]





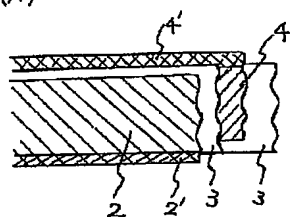


[Drawing 5]

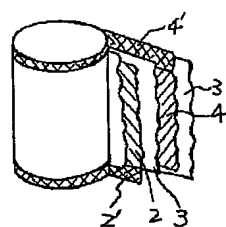


[Drawing 6]

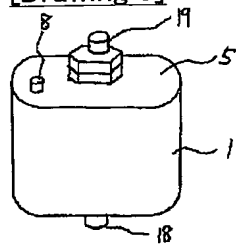
(A)



(B)



[Drawing 9]

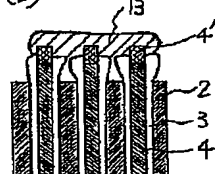


[Drawing 7]

(A)

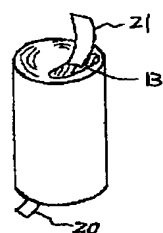


(B)

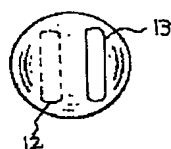


[Drawing 8]

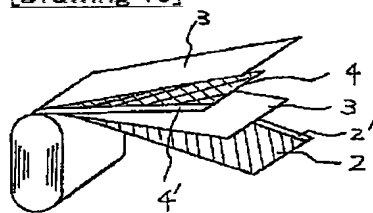
(A)



(B)

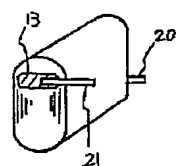


[Drawing 10]

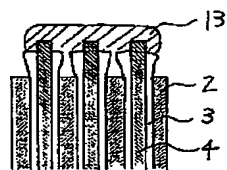


[Drawing 11]

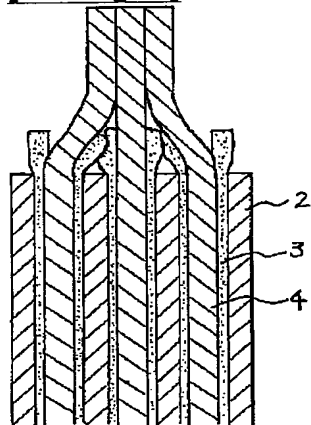
(A)



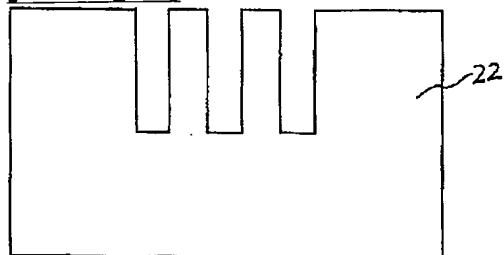
(B)



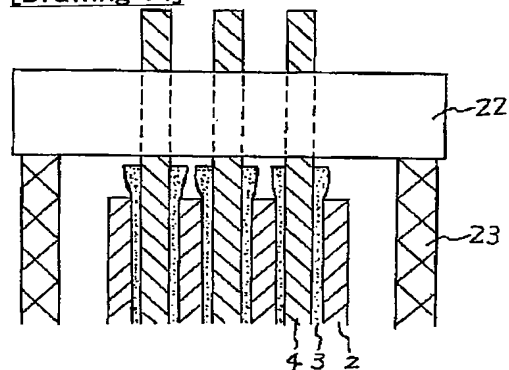
[Drawing 12]



[Drawing 13]



[Drawing 14]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-333553

(43) 公開日 平成6年(1994)12月2日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>H 0 1 M 2/26  
10/40

識別記号

A  
Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平5-145680

(22) 出願日

平成5年(1993)5月24日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 大角 重治

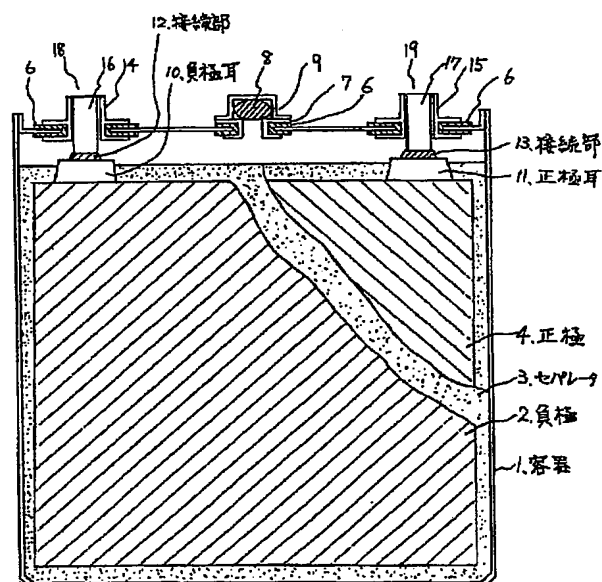
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 製造法が簡便で、容積効率の優れた非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 充電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液を含浸せしめたセパレータと、負極とを具備する非水電解液二次電池において、セパレータから突出した同極性の極板を、セパレータとともに高温はんだ付け、メタリコン処理等を施すことにより接続し、この接続部にリード線、ポール等を接続したことを特徴とする非水電解液二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 充電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液を含浸せしめたセパレータと、負極とを具備する非水電解液二次電池において、セパレータから突出した同極性の極板を、セパレータとともに高温はんだ付け、メタリコン処理等を施すことにより接続し、この接続部にリード線、ポール等を接続したことを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解液二次電池の改良に関するもので、製造法が簡便で、容積効率の優れた非水電解液二次電池を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年の各種電子機器の小型化やポータブル化により、小型軽量の高エネルギー密度二次電池の開発が要望され、また、大気汚染や二酸化炭素等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高出力、高効率、高エネルギー密度等の特徴を有する新規な二次電池の開発が要望されている。特に非水電解液を使用した二次電池は、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有することから、その実用化が待たれている。

【0003】 非水電解液二次電池の正極活物質には、二硫化チタンをはじめとして、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン酸化物、五酸化バナジウム、二硫化モリブデン等、種々のものが検討されている。

【0004】 非水電解液は、非プロトン性の有機溶媒に電解質となる金属塩を溶解させたものが用いられている。例えば、リチウム塩に関しては $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、ジオキサラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、スルホラン等の単独溶媒あるいは混合溶媒に溶解させたものが使用されている。これらの非水電解液は、電池容器に注入されて使用されるが、多孔質のセパレータに含浸したり、高分子量の樹脂を添加して高粘性にしたり、ゲル化させて流動性をなくした状態で使用されることもある。

【0005】 非水電解液電池の負極活物質として、従来より様々な物質が検討されてきたが、高エネルギー密度が期待されるものとして、リチウム系の負極が注目を浴びている。特に非水電解液二次電池の負極として、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオンを保持させた炭素等が検討されている。

【0006】 リチウム金属は高い起電力を有し、高エネルギー密度が期待できるが、その高い反応性のために電池の安全性に問題があり、充電反応において微粒子状の金属リチウムが発生しやすく、内部短絡や充放電効率の

低下等が起こるという大きな問題を抱えている。

【0007】 リチウム合金は、このような放電反応に関与しない金属リチウムの発生を防止することができるが、特性上合金の電位がリチウム電位に対して貴方向にシフトし、放電電圧が低下するという欠点があった。また成分に金属リチウムを含有しているために、安全性には問題を残していた。

【0008】 安全性の問題を改善するために、リチウムイオンを保持するホスト物質として、炭素負極が検討されている。充電された炭素負極は、結晶格子の層間にリチウムイオンを保持しており、放電反応により容易にリチウムイオンを放出する。炭素負極は、金属リチウムを使用しないので安全性が高く、充放電による劣化も少なく、長寿命の非水電解液二次電池が可能となった。

【0009】 ホスト物質として炭素を使用することにより、リチウム以外のアルカリ金属のイオンも使用することが可能となった。カリウムやナトリウムはリチウムより安価であり、イオン状態で使用するがざり安定であり、危険性はない。

【0010】 負極に用いる炭素については、各種熱分解炭素や天然および合成のグラファイトがよく知られている。ポリアクリロニトリル系やピッチ系、あるいはレーヨン系等の炭素繊維や、ベンゼンやプロパン等を原料とする気相成長炭素、フェノール樹脂のような高分子化合物の熱分解による炭素、ピッチやタールを原料とする炭素等、種々の炭素が使用可能である。

【0011】 炭素はそれ自体で電導性があり、充放電にともなう電導性の変化が少ないために、電極からの集電方法に関してはあまり考慮されなかった。また、電導性の低い非水電解液中での使用が前提であったため、炭素を使用した負極は、一般に低電流用、小容量の電極に限られており、大容量や大型の電極は作成されなかった。

【0012】 しかしながら、地球の環境保全やエネルギーの有効利用の観点から、夜間電力の貯蔵や電気自動車の有効利用の観点から、夜間電力の貯蔵や電気自動車用として、高容量、高出力の電池の要望が高まり、安全性の高い炭素負極を使用した高容量の非水電解液二次電池の開発が望まれるようになった。

【0013】 さらに、高容量電池では極板枚数が多くなったり、極板面積が広がるが、その場合の端子接続法も充分確立されておらず、簡便で確実な端子接続法が望まれていた。

## 【0014】

【発明が解決しようとする課題】 従来、非水電解液二次電池内の複数枚の同極性の極板は図12に示すように、セパレータから突出した同極性の極板どうしを重ね合わせた後、スポット溶接等によって一体としていた。しかしながら、小容量の電池のように極板枚数の少ない場合ならともかく、大容量の電池のように極板枚数が多い場合には、このようなスポット溶接方法では溶接が困難である。そのため、図13に示すような櫛状治具22の凹

部に極板を設置し(図14)、櫛状治具の上部に突き出た同極性の極板を溶接することも考えられるが、極板基体が薄いこと、極板と極板との間隔が狭いこと、さらに極板枚数が多いこと等によって極板を櫛状治具にセットする作業が非常に困難となる。その上、セパレータより上方の極板高さがかなり必要となり、容積効率の低下も免れなかった。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、容易に製造でき、かつ容積効率の優れた非水電解液二次電池を提供するもので、充電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液を含浸せしめたセパレータと、負極とを具備する非水電解液二次電池において、セパレータから突出した同極性の極板を、セパレータとともに高温はんだ付け、メタリコン処理等を施すことにより接続し、この接続部にリード線、ポール等を接続することを特徴とするものである。

#### 【0016】

【作用】極板をセパレータとともに高温はんだ付け、メタリコン処理等を施すことにより接続し、この接続部にリード線、ポール等を接続するため製造が容易で、かつ、セパレータより上方の極板高さがあまり必要でなくなり、容積効率の優れた電池を提供することが可能になる。

#### 【0017】

#### 【実施例】

##### 実施例1

図1は本発明の一実施例である角形電池の要部断面図である。

【0018】1はステンレス鋼製の角形容器であり、その内部に負極2と、セパレータ3、正極4を収納している。負極2は発泡ニッケルに球状の炭素粉末を保持させたものであり、非水電解液を含浸したポリプロピレン製の多孔質セパレータ3を介して、 $\text{LiCoO}_2$  正極と交互に挿入されている。5は容器蓋であり、容器1の開口部に周縁部で溶接されている。容器蓋5の中央部にはガスケット6を介して、はとめ7が固定されており、安全弁8が、はとめ7の開口部を封止している。9は電池の異常時に内部圧力が上昇し、安全弁8が作動したときの排気口である。

【0019】10は負極2の上部に設けた負極耳であり、11は正極4の上部に設けた正極耳である。負極耳10および正極耳11には後述のようにメタリコンで処理した接続部分12、13の上方にそれぞれ負極ポール16、正極ポール17を溶接してある。

【0020】さらに、これらのポールはガスケット6を介して容器蓋5に固定されている負極ブッシング14および正極ブッシング15とに溶接され、負極端子18および正極端子19を構成している。

【0021】本発明実施例電池に使用した負極2は次の

ようにして製作した。重量比で、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の球状炭素98部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン2部と溶剤のN-メチル-2-ピロリドン30部とを混練してペースト状にした。このペーストを、負極板支持体2'である厚さ1.0mm、平均セル開孔径 $300\mu\text{m}$ 、多孔度98%のニッケル発泡体に塗布した後、乾燥、圧延し、電極基板を作成した。なお、後の打ち抜き工程で耳となる部分にはペーストは塗布しなかった。

【0022】この電極基板を打ち抜いて、厚さ0.48mm、幅100mm、高さ100mmの平板状の負極板を得た。負極1枚当りの活物質炭素合剤の重量は6.3gであった。ここで用いた球状炭素は、球状のフェノール樹脂を熱分解して得たものである。X線回折法により求めた物性値は、結晶層間距離( $d_{002}$ )が3.36オングストローム、結晶子の長さ(Lc)が39オングストロームである。

【0023】上記負極板の単極特性を測定した。対極としてリチウムを使用し、1モル濃度の $\text{LiPF}_6$ を溶解したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等量混合液中で充放電試験を行った。電流250mAで、リチウム電位に対して0Vまで充電した後、同じ250mAの電流で放電した。リチウム電位に対して1.0Vを示すまで、4.2時間の放電が可能であった。この負極板の放電容量は1.05mAhであった。

【0024】正極4は次のようにして作製した。正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ を85部と、導電剤のアセチレンブラック8部と結着剤のPTFEディスパーション水溶液(ポリフッ化エチレン樹脂15%含有)34部を混練し、これを一對のロール間に通してシート状にした後、正極板支持体4'であるアルミニウム製のエキスパンドメタルの芯材の両面に圧着して、厚さ0.62mmの正極基板を作製した。この基板を打ち抜いて、幅100mm、高さ100mmの平板状正極を得た。なお、打ち抜き時に耳となる部分には活物質は圧着させていない。正極1枚中の活物質の重量は19.2gで、1,500mAhの放電容量に設計されている。

【0025】セパレータ3として、厚さ0.18mm、目付け $50\text{g/m}^2$ のポリプロピレン不織布を用いた。

【0026】上記のポリプロピレン不織布からなるセパレータを正極板と負極板との間に挿入しながら正極板3枚と負極板4枚とを交互に積層した後、この積層した極板群の周囲をポリプロピレンフィルム(図1には図示せず。)で覆うとともに固定した。図2は積層途中の状態を示す模式図である。

【0027】次に図3に示すように正極リードをメタリコン処理した。この際、メタリコン処理が極板群両側面に当たらないように上記ポリプロピレンフィルムの上にマスキングテープでマスキングするとともに、リードだけでなくリード近傍のセパレータの一部も同時にメタリコン処理した。なお、セパレータの内、極板が当接していない部分は極板による圧迫を受けないため、極板が当接している部分より多少厚み方向に広がっており、ま

た、正・負極板がそれぞれ0.62mmおよび0.48mmと非常に薄いため、セパレータとリードとを同時にメタリコン処理してもななら短絡の心配はなかった。負極リードも正極と同様にメタリコン処理した。

【0028】その後、メタリコン処理した接続部分の上にポールを溶接し（図4）、容器に挿入した後、蓋を載せ、蓋と容器とをレーザ溶接した。

【0029】電解質には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解したものを非水電解質として使用し、蓋に設けておいた電解質注入口から所定量を注入した。注入口はその後レーザ溶接で完全に密閉した。

【0030】実施例電池の寸法は、厚さ6mm、幅104mm、高さ120mmである。

【0031】実施例電池を、1000mAの電流で端子電圧が4.1Vを示すまで充電した後、同じく1000mAの電流で放電した。端子電圧が2.8Vに低下するまで4.2時間の放電が可能であり、この電池の放電容量は4,200mAhであった。実施例電池の容積当りのエネルギー密度は、202Wh/l（平均電圧3.6V）であり、このような高いエネルギー密度は、セパレータとリードとを同時にメタリコン処理することによってセパレータ上方のリードの高さをできるだけ抑えることができ、その結果、充・放電反応が起こる電極面積を大きくすることができたことによるものである。

【0032】極板リードをメタリコン処理する際、リードのみをメタリコン処理し、セパレータにはメタリコンが付着しないようにする従来法では、極板リードをセパレータ上方よりかなり上に出す必要があることから、同一寸法の電池を作製する場合には、極板高さが低くならざるをえない。上記の実施例のケースでは、従来法では、極板高さ90mmにするのが精いっぱいであった。この場合には、エネルギー密度は180Wh/lと実施例のそれより10%低下した。

【0033】また、櫛状治具を用い、図14に示すような方法で溶接する場合には、極板高さはさらに約5mm低くなり、容量およびエネルギー密度はさらに低下した。

【0034】なお、今回、セパレータはリーフタイプのものを使用した。今回と同じ材質のセパレータで正極を袋状に覆うことや、U字状に正極を包むことも可能である。

#### 実施例2

図5は本発明の他の一実施例である円筒形電池の外観の模式図である。

【0035】実施例1と同様の方法で正・負極板を作製した。ただし、正・負極板とも帯状とし、後の巻取り工程でセパレータよりはみ出る部分には活物質は塗布しなかった。電極基板の大きさは正・負極板とも高さ107mm（内、活物質が塗布されている部分の高さは100mm）、長

さ600mmで、厚さは正極板が0.62mm、負極板が0.48mmであった。これを図6に示すように、正および負極板をお互いに反対側にセパレータからはみ出させて円筒状に巻き取り、はみ出した同極性の極板を、セパレータとともにメタリコン処理を施し（図7）、次にこれらにリード20、21を接続した（図8）。

【0036】なお、セパレータには厚さ0.18mm、目付け50 g/m<sup>2</sup>のポリプロピレン不織布を用いた。

【0037】本実施例においても、メタリコン処理はセパレータとともに行うようにしたため、充・放電反応を起こす極板の高さを大きくすることができた。この極板高さは、従来のように電極基板のみをメタリコン処理し、セパレータにはメタリコンが付着しないようにする方法に比べ、10mm高くすることができ、電池容量も10%向上させることができた。実施例3図9は本発明の他の一実施例である扁平形電池の外観の模式図である。

【0038】実施例2と同様の方法で正・負極板とも帯状とし、後の巻取り工程でセパレータよりはみ出る部分には活物質は塗布しなかった。電極基板の大きさは正・負極板とも高さ107mm（内、活物質が塗布されている部分の高さは100mm）、長さ600mmで、厚さは正極板が0.62mm、負極板が0.48mmであった。これを図10に示すように、正および負極板をお互いに反対側にセパレータからはみ出させて扁平状に巻き取り、はみ出した同極性の極板を、セパレータとともにメタリコン処理を施し、次にこれらにリードを接続した（図11）。

【0039】なお、セパレータには厚さ0.18mm、目付け50 g/m<sup>2</sup>のポリプロピレン不織布を用いた。

【0040】本実施例においても、メタリコン処理はセパレータとともに行うようにしたため、充・放電反応を起こす極板の高さを大きくすることができた。この極板高さは、従来のように電極基板のみをメタリコン処理し、セパレータにはメタリコンが付着しないようにする方法に比べ、10mm高くすることができ、電池容量も10%向上させることができた。

【0041】なお、以上の実施例ではいずれもリードや電極基板にメタリコン処理を施したが、セパレータに悪影響を与えない方法であれば、この他にも溶接や高温はんだ付けなど種々な方法が適用できる。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明によれば、充電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液を含浸せしめたセパレータと、負極とを具備する非水電解液二次電池において、セパレータから突出した同極性の極板を、セパレータとともに溶接、高温はんだ付け、メタリコン処理等を施し、次にこれらにリード線、ポール等を接続することによって、より高容量・高エネルギー密度の非水電解液二次電池を容易に提供することが可能となり、工業的価値極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における電池の構造を示す断面の模式図

【図2】積層途中の状態を示す模式図

【図3】本発明の一実施例におけるメタリコン処理した部分（正極）の構造を示す断面の模式図

【図4】本発明の一実施例におけるメタリコン処理した部分（正極）の上にボールを溶接した構造を示す断面の模式図

【図5】本発明の一実施例における円筒形電池の外観を示す模式図

【図6】円筒形電池における帯状の正・負極板およびセパレータの積層方法を示す模式図

【図7】本発明の一実施例における円筒状電池のメタリコン処理部を示す模式図

【図8】本発明の一実施例における円筒状電池のメタリコン処理部にリードを取り付けた状態を示す模式図

【図9】本発明の一実施例における偏平形電池の外観を示す模式図

【図10】帯状の正・負極板およびセパレータを偏平状\*

\*に巻いている途中の状態を示す模式図

【図11】本発明の一実施例における偏平状電池のメタリコン処理部を示す模式図

【図12】スポット溶接するために同極性の極板を重ね合わせた図

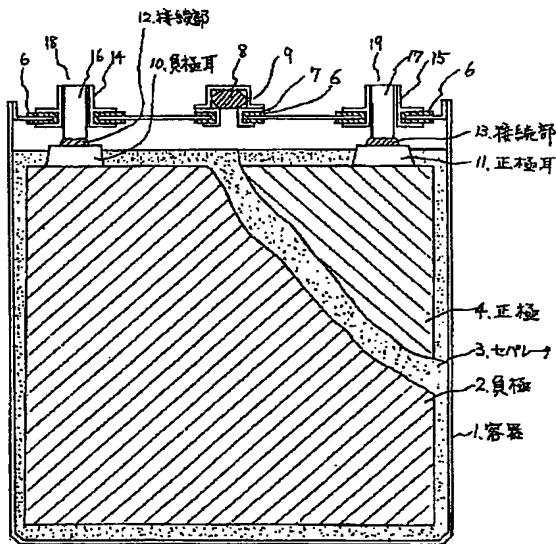
【図13】櫛状治具の上面図

【図14】櫛状治具の凹部に極板を設置した図

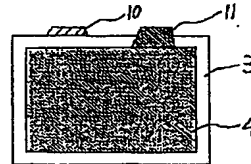
【符号の説明】

- 1 容器
- 2 負極
- 2' 負極板支持体
- 3 セパレータ
- 4 正極
- 4' 正極板支持体
- 5 容器蓋
- 10 負極耳
- 11 正極耳
- 12 メタリコン処理接続部（負極）
- 13 メタリコン処理接続部（正極）

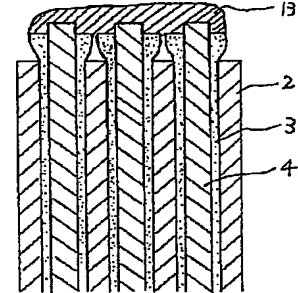
【図1】



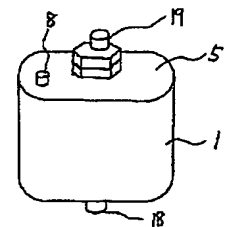
【図2】



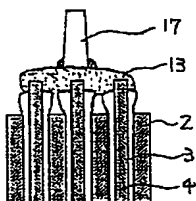
【図3】



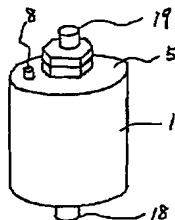
【図9】



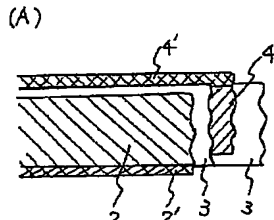
【図4】



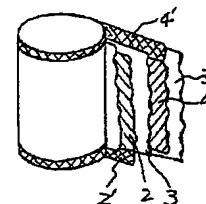
【図5】



【図6】

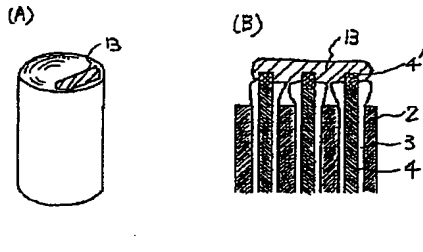


【図7】

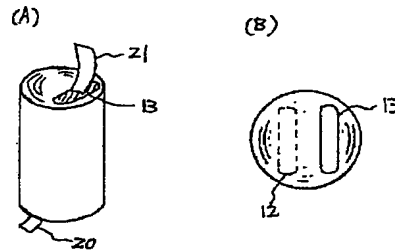




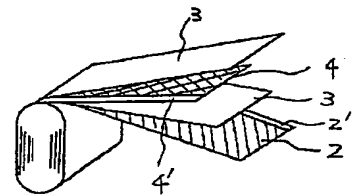
【図7】



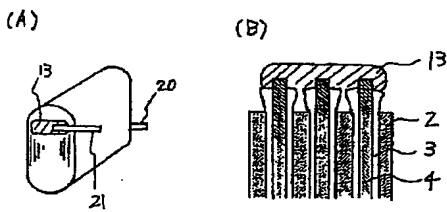
【図8】



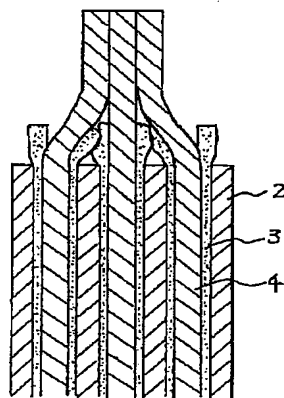
【図10】



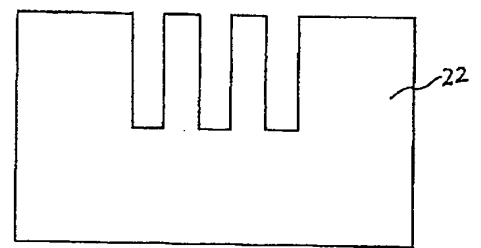
【図11】



【図12】



【図13】



【図14】

